

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-127887

(43)Date of publication of application : 16.06.1986

(51)Int.Cl.

C25D 3/22

(21)Application number : 59-249055

(71)Applicant : KAWASAKI STEEL CORP
HARIMA KASEI KOGYO KK

(22)Date of filing : 26.11.1984

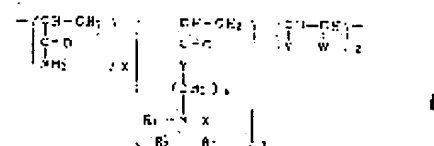
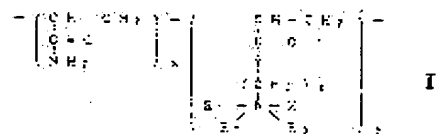
(72)Inventor : ISHITOBI KOZO
TANDA TOSHIKUNI
HAMADA MASAO
NOGUCHI HISAO

(54) ACIDIC GALVANIZING BATH

(57)Abstract:

PURPOSE: To form a highly lustrous and fine galvanized surface on which fingerprints are hardly left by adding polyacrylamide having a specified structure having cationic groups to a prescribed galvanizing bath.

CONSTITUTION: Acrylamide is copolymerized with 1W20mol% cationic monomer, and the resulting polyacrylamide represented by general formula I is added to a prescribed acidic galvanizing bath by 0.2W20g/l. Polyacrylamide represented by general formula II may be added to the bath by 0.2W20g/l. The polyacrylamide is obtd. by copolymerizing acrylamide with 1W20mol% cationic monomer and $\geq 20\text{mol}\%$ vinyl monomer. When the galvanizing bath contg. the copolymer represented by the formula I or II is used, a highly lustrous galvanized surface on which fingerprints are hardly left can be formed under various galvanizing conditions.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-127887

⑤ Int. Cl.⁴
C 25 D 3/22

識別記号
1 0 1

庁内整理番号
6686-4K

④ 公開 昭和61年(1986)6月16日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

⑭ 発明の名称 酸性電気亜鉛めっき浴

⑰ 特 願 昭59-249055

⑱ 出 願 昭59(1984)11月26日

⑲ 発 明 者 石 飛 宏 蔵 千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究所内
⑲ 発 明 者 丹 田 俊 邦 千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究所内
⑲ 発 明 者 浜 田 正 男 加古川市野口町水足671番4号 播磨化成工業株式会社中央研究所内
⑲ 発 明 者 野 口 久 夫 加古川市野口町水足671番4号 播磨化成工業株式会社中央研究所内
⑰ 出 願 人 川 崎 製 鉄 株 式 有 限 公 司 神戸市中央区北本町通1丁目1番28号
⑰ 出 願 人 播 磨 化 成 工 業 株 式 有 限 公 司 加古川市野口町水足671番4号
⑲ 代 理 人 弁 理 士 渡 辺 望 稔 外1名

明 細 書

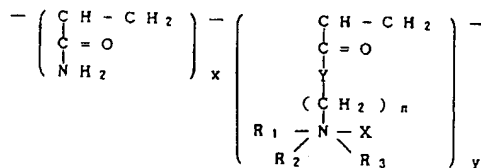
1. 発明の名称

酸性電気亜鉛めっき浴

2. 特許請求の範囲

(1) アクリルアミドを主体とし、カチオン性モノマーを1~20モル%共重合させた

一般式



Y: O または NH

X: ハロゲン、無機または有機酸陰イオン

R₁, R₂, R₃:

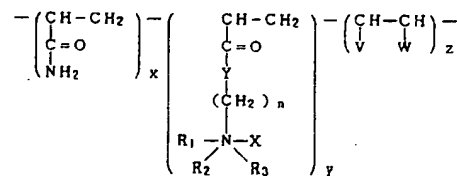
H または CH₃ または C₂H₅

n: 1~2

で示されるカチオン性基を含有するポリアクリルアミドを0.2~20g/l含有することを特徴とする酸性電気亜鉛めっき浴。

(2) アクリルアミドを主体とし、カチオン性モノマーを1~20モル%、ビニルモノマーを20モル%以下共重合させた

一般式



Y: O または NH

X: ハロゲン、無機または有機酸陰イオン

R₁, R₂, R₃:

H または CH₃ または C₂H₅

n: 1~2

V, W: H, CN または COOH

で示されるカチオン性基を含有するポリアクリルアミドを0.2~20g/l含有することを特徴とする酸性電気亜鉛めっき浴。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、光沢度が高く、指紋が付着しにくい電気亜鉛めっきを得るための酸性めっき浴に関するものである。

<従来技術とその問題点>

電気亜鉛めっき鋼板はその用途として、音響機器のシャーシ、アンプ、カセットデッキ、チューナなどのパネルの一部あるいはスピーカーなどに用いられることが多くなっている。このような場合、亜鉛めっき鋼板は、全面あるいは一部が未塗装のまま、製品として組み立てられることが多い。この組み立て工程中に作業者が亜鉛めっき表面を手で触れると、指紋が黒っぽく鮮明に残るという問題点がある。

この指紋付着現象は、亜鉛結晶の微細な凹凸の凹部に皮膚分泌物が埋め込まれる結果、その部分だけ拡散反射が起こらず、光が吸収され、黒ずんで見えるために鮮明に目立つものである。この現象は亜鉛めっき表面の防錆を目的としたクロメート処理の有無にかかわらず起こる。一旦表面に付着した指紋は有機溶剤などによっては容易に除去

されず、美観上、商品価値を著しく損なうものである。

指紋の付着しにくい電気亜鉛めっきを得るためにはめっき面を重碳酸ナトリウムのスラリーで研磨し、光沢を上げれば効果があることがわっている(特開昭57-85990号参照)。

また、めっき表面の光沢を上げるには、めっき浴にチオ尿素、アラビアゴム、クレゾール、デキストリン、ブドウ糖、クマリン等の光沢剤を添加すれば効果のあることが知られている。

一方、鋼板ストリップの電気亜鉛めっきでは、電流密度を上げて高速でめっきできることから硫酸塩、塩化物あるいはそれらの混合物を主成分としたpH約1~4の酸性めっき浴が用いられる。この酸性浴では、従来の光沢剤を添加しても狭い電流密度範囲でしか効果がなく、高電流密度ではめっきヤケ等の欠陥を生じやすい。また、浴中で光沢剤の安定性が悪く、とくに浴温が高い場合は効果が減退する傾向が強かった。

このような中でめっき浴中に安定した溶液状態

で存在する光沢剤の一種としては、ポリアクリルアミド、 $\left[\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{N}-\text{H}_2 \end{array} \right]_x$ があり、例えば、

特公昭46-38888の中でその使用が示されている。

しかし、このポリアクリルアミドも、濃度的に2g/l以下では光沢剤としての効果が十分でなく、また10g/lを超えるとめっき条件によってはめっき表面が灰色~黒色となる傾向が強くなってくる。また、めっき外観に及ぼす流速の影響が大きく、均一電着性に劣るなど、不都合な点があった。

<発明の目的>

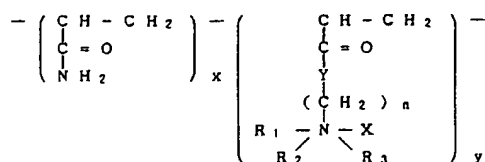
本発明は、以上のような現状に鑑み、光沢度が高く美麗でかつ指紋が付着しにくい電気亜鉛めっきを広いめっき条件の範囲にわたって安定して得るための酸性電気亜鉛めっき浴を提供することを目的とする。

<発明の構成>

本発明の第1の態様によれば、アクリルアミ

ドを主体とし、カチオン性モノマーを1~20モル%共重合させた

一般式



但し、式中

Y: OまたはNH

X: ハロゲン、無機または有機酸陰イオン

R₁, R₂, R₃:

HまたはCH₃またはC₂H₅

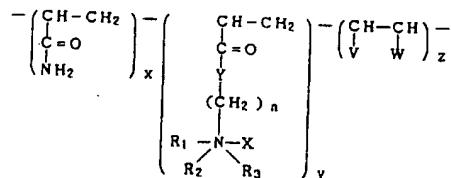
n: 1~2

で示されるカチオン性基を含有するポリアクリルアミドを酸性電気亜鉛めっき浴中に0.2~20g/l溶解せしめることにより、上記目的を達成することができる。

本発明の第2の態様によれば、アクリルアミドを主体とし、カチオン性モノマーを1~20モル%、ビニルモノマーを20モル%以下共重合さ

せた

一般式



Y: O または NH

X: ハロゲン、無機または有機酸陰イオン

R₁, R₂, R₃:H または CH₃ または C₂H₅

n: 1 ~ 2

V, W: H, CN または COOH

で示されるカチオン性基を含有するポリアクリルアミドを0.2 ~ 2.0 g/ℓ溶解せしめることにより、上記目的を達成することができる。

次に本発明の酸性光沢電気亜鉛めっき浴について詳細に説明する。

本発明において用いられる電気亜鉛めっき浴は、硫酸亜鉛、塩化亜鉛、あるいはそれらの混合

安定で均一電着性に傾れ、広いめっき条件の範囲でその有効性を発揮する。

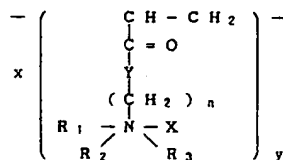
一般に光沢剤は陰極表面に析出した金属に吸着し、結晶化を阻害することによって、平滑で光沢あるめっき表面をもたらすと考えられている。本発明のカチオン性基を共重合させたポリアクリルアミドが上記のようにすぐれた効果を発揮する理由は光沢剤分子が浴中でカチオンに帯電し、陰極表面に濃化することによって、金属の析出反応をより効果的に制御するためと考えられる。

この場合、光沢剤の中に占めるカチオン性基が1モル%未満では、光沢剤分子のカチオン性が不十分であり、光沢剤としての効力はカチオン性基を含まないポリアクリルアミドと大差がない。また、2.0モル%超では、その濃度を増加させても効果はほとんど変わらないばかりか、経済的にコストアップとなり好ましくない。したがって、光沢剤中のカチオン性基の含有量は1 ~ 2.0モル%と規定する。

また、本発明の光沢剤はその中に第3成分とし

物を主成分とし、これにアルカリ金属の硫酸塩、塩化物あるいはホウ酸塩や硝酸塩、その他の電導助剤や、pH緩衝剤を添加し、pHをおよそ1 ~ 4の範囲に調整したところの酸性浴である。この浴に対し、カチオン性基を共重合したポリアクリルアミドを0.2 ~ 2.0 g/ℓ含有させる。

本発明のカチオン性基



Y: O または NH

X: ハロゲン無機または有機酸陰イオン

R₁, R₂, R₃:H または CH₃ または C₂H₅

n: 1 ~ 2

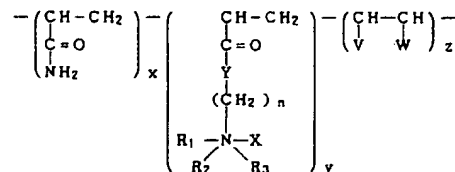
を共重合させたポリアクリルアミドはカチオン性基を含まないポリアクリルアミドとは異なり、0.2 g/ℓという低い濃度からすでに光沢効果を発揮し、電流密度やめっき液流の変化に対しても

てビニルモノマー、 $\text{CH}=\text{CH} \begin{pmatrix} \text{V} & \text{W} \\ \text{H} & \text{C} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \text{N} \\ \text{O} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \text{H} \\ \text{H} \end{pmatrix}$

を共重合させることも可能である。

その一般式は下記のように表すことができる。

一般式



Y: O または NH

X: ハロゲン、無機または有機酸陰イオン

R₁, R₂, R₃:H または CH₃ または C₂H₅

n: 1 ~ 2

V, W: H, CN または COOH

ビニルモノマーを含有することにより、めっき浴中での光沢剤としての安定性を増し、高温でのめっき、あるいは浴の長期間の使用によって効果がある。

ビニルモノマーの含有量が多すぎると、光沢剤

のみかけの分子量が大きくなり、浴中で粘性が増大するので、ビニルモノマー添加量は20モル%以下にする必要がある。

上記の組成をもつ2種の光沢剤のめっき浴中の必要濃度は0.2～20g/lである。0.2g/l未満では光沢向上効果が少なく、また20g/lを超えると高電流密度でめっき表面が黒っぽい粗雑な結晶となるいわゆるヤケを発生しやすくなる。

本発明における光沢剤の合成は、アクリルアミドモノマー $\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$ を主剤とし、カチオン性モノマーとしてジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタアクリレート、トリメチルアクリロキシエチルアンモニウムクロリド、トリメチルメタアクリロキシエチルアンモニウムクロリド、ジエチルアミノエチルアクリレート、トリエチルアクリロキシエチルアンモニウムクロリド、ジメチルアミノメチルアクリルアミド、アクリルアミドエチルトリメチルアンモニウムクロリド等の中から1種または2種以

上を選び、共重合させることによってなされる。また、第3成分としてビニルモノマーを添加する場合、

アクリル酸($\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$)、

マレイン酸($\begin{array}{c} \text{HC}-\text{COOH} \\ | \\ \text{HC}-\text{COOH} \end{array}$)

フマル酸($\begin{array}{c} \text{HC}-\text{COOH} \\ | \quad | \\ \text{HOOC}-\text{C}-\text{H} \end{array}$)、

アクリルニトリル($\text{CH}_2=\text{CHCN}$)等の中から1種あるいは2種以上を選び、共重合させればよい。

以上のようにして合成された光沢剤の分子量は10万～150万の範囲にあるものが好ましい。

<実施例>

以下、本発明の好適実施例および比較例を挙げて説明する。

高圧によって脱脂、酸洗をした厚さ0.8mmのSPCC鋼板に、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 300g/l、 Na_2SO_4 60g/lを含み、下記A～Dの光沢剤を添加したpH 2.0のめっき浴中で20g/m²電気めっきを施した。なお、この

うち、光沢剤Dは比較例のための光沢剤である。

光沢剤A：アクリルアミド90モル%、ジメチルアミノエチルアクリレート10モル%、分子量約90万の共重合体

光沢剤B：アクリルアミド80モル%、ジメチルアミノエチルアクリレート10モル%、アクリル酸10モル%、分子量約80万の共重合体

光沢剤C：アクリルアミド85モル%、トリメチルアクリロキシエチルアンモニウムクロリド15モル%、分子量約50万の共重合体

光沢剤D：ポリアクリルアミド、分子量約50万

光沢剤添加量は第1表に示すように0.1～25g/lの範囲で2～3水準に変えた。なお、めっき浴温は55℃で一定とし、電流密度は20、40、80A/dm²の3水準とした。めっき後、水洗乾燥し、表面外観の均一性、光沢を判定したの

ち、水にラノリン、塩化ナトリウム、尿素、乳酸等を添加、混合した人工汗液をスタンプし、その目立ち易さにより指紋付着性を評価した。これらの結果を第1表に示す。

実施例1～6に示した本発明の処理液によるめっきは、いずれも広い電流密度範囲にわたって外観均一性、光沢、指紋付着性に優れていた。一方、光沢剤濃度の低すぎる比較例1、3は光沢がなく、指紋付着性も劣る。また、光沢剤濃度の高すぎる比較例2は高電流密度になるにつれ、外観均一性、光沢、指紋付着性ともに劣化した。さらにカチオン性基を含有しないポリアクリルアミドを光沢剤とした比較例4、5では、濃度が1g/lの場合、光沢効果は実施例より大幅に少なく、かつ指紋付着性も悪く、また15g/lと高くなった場合は、高電流密度でヤケを発生し、光沢、指紋付着性ともに劣った。

<発明の効果>

従来のように、酸性電気亜鉛めっき浴に、ポリアクリルアミドのみを添加するのではなく、ア

クリルアミドとカチオン性モノマーとのコポリマー、あるいはアクリルアミドとカチオン性モノマーとビニルモノマーとのコポリマーを添加することにより、光沢度が高く、美麗でかつ指紋が付着しにくい電気亜鉛めっきを広いめっき条件の範囲にわたって安定して得ることができる電気亜鉛めっき浴が得られる。

表 1

	光沢剤	光沢剤 添加量 g/l	電 流 密 度 20 A/dm ²			電 流 密 度 40 A/dm ²			電 流 密 度 80 A/dm ²		
			外 観 均一性	光 沢	指 紋 付着性	外 観 均一性	光 沢	指 紋 付着性	外 観 均一性	光 沢	指 紋 付着性
実施例 1	A	1.0	○	△	4	○	○	5	○	○	5
実施例 2	A	10.0	○	○	5	○	○	5	○	○	5
実施例 3	B	0.5	○	△	4	○	△	4	○	○	5
実施例 4	B	15.0	○	○	5	○	○	5	○	○	5
実施例 5	C	1.0	○	○	4	○	○	5	○	○	5
実施例 6	C	15.0	○	○	5	○	○	5	○	○	5
比較例 1	A	0.1	○	×	1	○	×	1	○	×	2
比較例 2	B	25.0	○	○	5	△	△	2	×	×	2
比較例 3	C	0.1	○	×	1	○	×	1	○	×	1
比較例 4	D	1.0	○	×	1	○	×	1	○ [×]	△	2
比較例 5	D	5.0	○	△	2	○ [×]	△	2	△	△	2
比較例 6	D	15.0	○	△	4	△	△	2	×	×	1

(注) 外観均一性: ○…均一, ○[×]…わずかに不均一, △…やや不均一, ×…不均一

光 沢 : ○…大, △…やや光沢あり, ×…光沢なし

指 紋 付 着 性 : 5 4 3 2 1
 ほとんど 目立たず → 目立つ